

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-025980

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

G01N 23/20

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-187778

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1997

(72)Inventor : YAMANAKA ATSUSHI

KUZUO RIYUUCHI

YAJIMA ETSUSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND EVALUATING METHOD THEREOF**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To quickly and accurately determine the appropriateness of a positive electrode active material and to improve the cycle characteristic of a secondary battery by using a relation between a crystal structure obtained by the powder X-ray diffraction of a hexagonal system lithium composite oxide and the cycle characteristic as a reference.

SOLUTION: In a hexagonal system lithium composite oxide represented by a formula: $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{Na}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$ ($0.75 < 1-x-y \leq 0.90$, cobalt addition $x: 0.05 \leq x \leq 0.25$, metal M addition $y: 0 \leq y \leq 0.15$, added character of \square means site) and having a layer structure, in an atomic position coordinate obtained from the Rietveld analyzing result of X-ray diffraction, 1.065 or lower of the distortion (ODP) of an oxygen octahedron around the metallic atom of 3b site is used as a reference for determining the appropriateness of using a lithium composite oxide active material as a positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery. Herein, ODP indicates a distance between oxygen atoms within a surface made by an (a) axis and (b) axis or a distance between oxygen atoms outside the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3473671

[Date of registration] 19.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] formula: $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{nickel}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$ -- here -- addition of $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ cobalt Addition of $x: 0.05 \leq x \leq 0.25$ and Metal M $y: 0 \leq y \leq 0.15$ -- again -- [-- the suffix of] expresses a site.

Distortion of centering on metal atom of 3b site oxygen [position coordinate / which was acquired from the lied belt analysis result of an X diffraction in the lithium multiple oxide of the hexagonal system which comes out, is expressed and has the layer structure / atomic] octahedron (ODP=Octahedral Distortion Parameter)

ODP= do-o, intra/do-o, inter however do-o, oxygen interatomic-distance do-o within the field where intra is made from an a-axis and a b-axis, and inter are positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by this ODP value becoming 1.065 or less when the oxygen interatomic distance outside a field is found.

[Claim 2] Positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 which is characterized by the lattice constant of the a-axis obtained in lied belt analysis being 2.863-2.865Å in the case of $y = 0$.

[Claim 3] Positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 characterized by for Metal M being Mn and an ODP value being 1.060 or less.

[Claim 4] Positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 1 characterized by for Metal M being aluminum and an ODP value being 1.058 or less.

[Claim 5] Positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 3 or 4 which has a hexagonal mold and is characterized by the ratios (c/a) of a c-axis lattice constant and an a-axis lattice constant being 4.94 or more and 4.96 or less in the lied belt analysis result by the X diffraction in the lithium nickel multiple oxide whose seat pulse duty factor of the non-lithium ion of 3a site is 2% or less.

[Claim 6] Positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries according to claim 3, 4, or 5 characterized by the lattice constant of the a-axis obtained in lied belt analysis being 2.855-2.870Å.

[Claim 7] In the lithium multiple oxide of the hexagonal system which has the layer structure according to claim 1 The oxygen interatomic distance within the field made from an a-axis and a b-axis from the atomic position coordinate acquired from the lied belt analysis result of an X diffraction (do-o) The oxygen interatomic distance outside the field whose layer of the metal atom of intra and 3b site was pinched (do-o) The evaluation approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by calculating inter and judging the propriety of this lithium multiple oxide system active material by distortion (ODP) of the oxygen octahedron centering on the metal atom of 3b site.

[Claim 8] The evaluation approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the thing it is [the thing] suitable as an active material in the evaluation approach according to claim 7 with [an ODP value] 1.065 [or less], and to judge.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to high-capacity-izing of a cell, and the improvement in a cycle property (maintenance of high capacity) especially by amelioration of positive active material about the positive active material of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium, a lithium alloy, or carbon for a negative electrode. Moreover, it is related with the evaluation approach of the above-mentioned positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development of small [which has high energy density], and a rechargeable battery with a lightweight and high capacity is strongly desired with the spread of pocket devices, such as a cellular phone and a notebook sized personal computer. There is a rechargeable lithium-ion battery which uses a lithium, a lithium alloy, or carbon as a negative electrode as such a thing, and researches and developments are done briskly. The rechargeable lithium-ion battery which used the lithium cobalt multiple oxide (LiCoO_2) with comparatively easy composition for positive active material is expected as a cell which has a high energy consistency since a 4V class high electrical potential difference is obtained, and utilization is progressing.

[0003] however, in order to use an expensive cobalt compound for a raw material, the unit price per capacity is about 4 times the nickel hydride battery -- etc. -- it becomes the cause of a cost rise of a cell at an active material pan. Therefore, the application applied is limited considerably. It has a big meaning industrially to lower the cost of an active material and for manufacture of a cheaper lithium cell to be attained in the light weight of the pocket device which is carrying out current spread, and a miniaturization.

[0004] The lithium nickel multiple oxide (LiNiO_2) using the nickel cheaper than cobalt as an ingredient with the new positive active material of a lithium cell can be mentioned. In order that this lithium nickel multiple oxide may show electrochemical potential lower than a lithium cobalt multiple oxide, since decomposition by oxidation of the electrolytic solution cannot become a problem easily, high capacity can be expected, and development is performed briskly. However, that this lithium nickel multiple oxide excelled [that] in stoichiometry is hard to be obtained, and is made difficult [composition]. this -- nickel $^{3+}$ -- an elevated temperature -- unstable -- un-- it is for being easy to take stoichiometric composition $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) (for example, M.G.S.G.Thomas et al, Mat.Res.Bull., 20, 1137 (1985)). Although it is avoidable by using the ingredient which was rich in the reactivity of a peroxidation lithium, nickel nitrate, etc. as a raw material, handling is difficult for this problem, and since it is expensive as an industrial raw material, it cannot attain the purpose of low-cost-izing.

[0005] Furthermore, a problem is in a cycle property also in the lithium nickel multiple oxide excellent in this stoichiometry, as this cause, when Li ion deintercalates, crystallinity falls by common yarn teller distortion of nickel ion, and it is reported that charge and discharge transfer to a difficult crystal phase (for example, the Sugano ****, electrochemistry 63, No.7,778 (1995)).

[0006] Moreover, the fundamental property of such an active material is estimated by actually making a cell as an experiment and measuring capacity. It is necessary for the charge and discharge test of 1 cycle to be inadequate as evaluation of an active material, since a problem is in a cycle property, and to repeat dozens or more cycles, and to also evaluate the maintenance factor of capacity. For this reason, the property which was excellent in the lithium secondary battery with a large capacity became the evaluation trial of an active material with the adverse element, and there was a problem that characterization will take long duration.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the lithium nickel multiple oxide which can raise the cycle property of a rechargeable battery (discharge capacity is maintained). Moreover, the appraisal method which can judge the propriety of an active material quickly and correctly is offered a technical problem.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned problem, this invention person etc. found out that close relation between the crystal structures and the cycle properties which were searched for from the powder X diffraction was, as a result of advancing various researches. If the crystal structure of this active material is shown typically, it will become like drawing 1 (a).

[0009] Although the NiO two-layer formed from NiO₆ octahedron which shares especially an Imperial mausoleum is called slab, the charge-and-discharge reaction of a cell advances and it acts as an active material because Li ion sandwiched with this (A.Rougier, C.Delmas and A.V.Chadwick, Solid State Commun., 94 [2] (1995) 123-127.) slab goes in and out reversibly. Therefore, I thought that NiO₂ slab structure served as a big guide when getting to know the stability of the active material under cell reaction. Then, in order to attain the above-mentioned technical problem, as a result of advancing research variously, it found out that close relation between the structures of oxygen octahedron and the cycle properties which are shown in drawing 1 (b) centering on the nickel nickel atom in slab was. Although written on the regular octahedron all over drawing, since die length differs, before Li ****s, in the distance (face-to-face) of the distance (inside of the field made from an a-axis and a b-axis) of oxygen 1 and oxygen 2, oxygen 1, and oxygen 3, this octahedron is distorted in practice. When this distortion took a certain value, change of a crystal structure was small at the time of charge and discharge, and it was imagined as what a lithium ion tends to frequent.

[0010] Consequently, it turned out by asking for distortion of the oxygen octahedron centering on a nickel nickel atom (metal atom of 3b site) from the result of X diffraction lied belt analysis that evaluation of an active material is possible, without performing a cell trial in the lithium nickel multiple oxide excellent in stoichiometry.

[0011] namely, this invention -- formula: $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{nickel}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$ -- here -- it is -- $-0.75 < y \leq 0.15$ of the addition $x:0.05 \leq x \leq 0.25$ metal M of $1-x-y \leq 0.90$ cobalt -- again -- [-- the suffix of] expresses a site.

[0012] Distortion of centering on metal atom of 3b site oxygen [position coordinate / which was acquired from the lied belt analysis result of an X diffraction in the lithium multiple oxide of the hexagonal system which comes out, is expressed and has the layer structure / atomic] octahedron (ODP=Octahedral Distortion Parameter)

The oxygen interatomic distance within the field where $\text{ODP}=\text{dO-O}$, intra/dO-O, inter however dO-O, and intra are made from an a-axis and a b-axis, dO-O, and inter are positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by this ODP value becoming 1.065 or less, when the oxygen interatomic distance outside a field is found.

[0013] Moreover, in the above-mentioned active material, it is the above-mentioned positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the lattice constant of the a-axis obtained in lied belt analysis being 2.863-2.865Å. This idea can be applied also when adding Co and Mn (M=Mn) for the improvement in a cycle property, and it serves as a guide which acquires the higher addition effectiveness.

[0014] namely, this invention -- formula: It is here. $[\text{Li}]_3\text{a}[\text{nickel}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y]_3\text{b}[\text{O}_2]_6\text{c}$ -- In $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$, $0.05 \leq x \leq 0.25$, $0 < y \leq 0.15$, and the lithium multiple oxide of the hexagonal

system which comes out, is expressed and has the layer structure It is the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the distortion of the oxygen octahedron centering on the metal atom of 3b site (ODP value) becoming 1.060 or less from the atomic position coordinate acquired from the lied belt analysis result of an X diffraction. Furthermore, because of the improvement in a cycle property, this idea can be applied, also when it is M=aluminum, and it serves as a guide which acquires the higher addition effectiveness.

[0015] namely, this invention -- formula: It is here. $[\text{Li}]3\text{a}[\text{nickel}_{1-x-y}\text{Cox Aly}] 3\text{b}[\text{O}_2]6\text{c}$ -- In $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$, $0.05 \leq x \leq 0.25$, $0 < y \leq 0.15$, and the lithium multiple oxide of the hexagonal system which comes out, is expressed and has the layer structure It is the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the distortion of the oxygen octahedron centering on the metal atom of 3b site (ODP value) becoming 1.058 or less from the atomic position coordinate acquired from the lied belt analysis result of an X diffraction.

[0016] Moreover, it has a hexagonal mold and the lied belt analysis result by the X diffraction is the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the ratios (c/a) of a c-axis lattice constant and an a-axis lattice constant being 4.94 or more and 4.96 or less in the lithium nickel multiple oxide which is above-mentioned M=Mn or aluminum whose seat pulse duty factor of the non-lithium ion of 3a site is 2% or less. Furthermore, it is the above-mentioned positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the lattice constant of the a-axis obtained in lied belt analysis being 2.855-2.870A.

[0017] $3\text{b}[\text{formula:}[\text{Li}] \text{ a/ } 3/ [\text{nickel}_{1-x-y}\text{Cox My}]] [\text{O}_2]6\text{c}$ Moreover, correct this invention. In the lithium multiple oxide of the hexagonal system which is expressed with $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$, the addition $x:0.05 \leq x \leq 0.25$ of Co, and the addition $y:0 \leq y \leq 0.15$ of Metal M, and has the layer structure It is the oxygen interatomic distance within a field (do-o) from the atomic coordinate acquired from the lied belt analysis result by the X diffraction. Distortion of centering on metal atom of 3b site oxygen [find the oxygen interatomic distance outside the field whose layer of the metal atom of intra and 3b site was pinched (do-o, inter), and] octahedron (ODP) It is the appraisal method by which it is judging-by $\text{ODP} = \text{do-o, intra/do-o, and inter-propriety}$ of this lithium multiple oxide system active material characterized. With [said ODP value] 1.065 [or less] furthermore, it is the evaluation approach of the positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by judging that it is suitable as an active material.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Examination of a crystal structure and stoichiometry can be performed using the lied belt analysis (for example, R.A.Young, ed., The Rietveld Method, Oxford University Press. (1992)) by the X diffraction, and this analysis can ask for the site pulse duty factor of each ion used as the index of the integrity (stoichiometry) of a crystal other than a lattice constant.

[0019] In the case of the compound of hexagonal system, there is a site of 3a, 3b, and 6c, and in being perfect stoichiometric composition, as for Li and 3b site, as for 3a site, O shows 100% of seat pulse duty factor, respectively, as for nickel and 6c site. It can be said that a lithium nickel multiple oxide [as / whose seat pulse duty factor of Li ion of 3a site is 98% or more] is excellent in stoichiometry. If it puts in another way, it can be said that a lithium nickel multiple oxide [as / whose rate of mixing of metal ions other than Li ion to 3a site is 2% or less] is excellent in stoichiometry.

[0020] In a lithium nickel multiple oxide [as / whose seat pulse duty factor of Li ion of 3a site is 98% or more], if NiO_2 slab structure is stable, deterioration/disassembly of the active material resulting from change of the crystal structure at the time of charge can be suppressed. That is, if there is little distortion of the oxygen octahedron centering on the nickel nickel atom which forms slab, even if it will repeat the cycle of charge and discharge, it is a good active material with little capacity degradation.

[0021] When it thinks as a cell active material, the integrity of a crystal can be maintained even

if Li deficit produces it, since it can **** and Li can be inserted. Therefore, it is considered to be a good approach that stoichiometry or the integrity of a crystal is actually shown with the rate of mixing of the non-lithium ion of 3a site.

[0022] The active material of this invention is positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries whose distortion (ODP) of the oxygen octahedron in NiO₂ slab structure is 1.065 or less in the above-mentioned lithium nickel multiple oxide and whose lattice constant of an a-axis is 2.863-2.865Å.

[0023] Moreover, the active material of this invention is positive active material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries whose ratios (c/a) of a c-axis lattice constant and an a-axis lattice constant it is the lithium nickel multiple oxide which permuted some nickel of the above-mentioned lithium nickel multiple oxide with Co, Mn, or Co and aluminum, and the distortion (ODP) of the oxygen octahedron in NiO₂ slab structure is 1.058 or less, and the lattice constant of an a-axis is 2.855-2.870Å, and are 4.94 or more and 4.96 or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example]

- An example 1-[composition of active material sample] lithium hydroxide (LiOH-H₂O: 99% of purity), and formula: (nickel_{1-x-y}Co_xMy) The nickel cobalt coprecipitation hydroxide prepared so that x and y might become the value shown in ** thru/or ** of the following, respectively in (OH)_n Weighing capacity is carried out so that a lithium [/[/] (nickel + cobalt)] atomic ratio may serve as a predetermined value respectively shown in ** thru/or ** of the following. Those sum total weight of 3.4kg was mixed for 5 minutes using the mixing granulation machine (the product made from Fukae Industry; high speed mixer), 430 cc of PVA water solutions was added 2 more%, and the granulation was performed for 10 minutes. Next, after collecting granulation objects and drying at 100 degrees C for 2 hours, using the magnesia setter, this was heated to predetermined temperature with the heating rate of 300 degrees C/h in the ambient atmosphere of the oxygen flow rate of 3.0l. / min, and was compounded by holding for 15 hours.

[0025] ** example 1-1 x= 0.08, y= 0, Li/ = 1.1 and the synthetic temperature =700-degree-C** example 1-2 (nickel+Co) x= 0.16, y= 0, Li/ = (nickel+Co) 1.05, synthetic temperature =680-degree-C** example 1-3 x= 0.16, y= 0, Li/(nickel+Co) =1.05, synthetic temperature =700-degree-C** example 1-4 x= 0.16, y= 0, Li/(nickel+Co) =1.05, and the example 1-1 of a synthetic temperature =720-degree-C** comparison x= 0.17, y= 0, Li/ = (nickel+Co) 1.05, example 1-2 of a synthetic temperature =750-degree-C** comparison x= 0.17, y= 0, Li/(nickel+Co) =1.10, example 1-3 of a synthetic temperature =750-degree-C** comparison x= 0.15, y= 0, Li/(nickel+Co) =1.05, synthetic temperature = 650 degrees C [0026] The X-ray diffraction pattern of each sample was measured using the X-ray diffractometer (RADrVB) made from [X diffraction] Physical science. By CuK alpha rays (tube voltage of 40kV, 150mA of tube electric currents), Measuring conditions are sampling width of face of 0.02 degrees, and the scan speed of 4.00 degrees / min, and considered the slit as 1.00 degrees of emissions, and 0.3mm of 1.00 degree light-receiving of dispersion, respectively.

[0027] The X-ray diffraction pattern was analyzed based on the R3m crystal model using lied belt analyzer XReitan. The atomic coordinate location where it was obtained in the case of the example 1-1 as an example is shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.99071	0	0	0
Ni	3a	0.00929	0	0	0
Li	3b	0.01182	0	0	0.5
Ni	3b	0.82019	0	0	0.5
Co	3b	0.16799	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24207

[0029] Moreover, distortion ODP of octahedron was calculated based on the following formula.
[Equation 1]

$$\text{ODP} = d_{0-0, \text{intra}} / d_{0-0, \text{inter}}$$

ただし、 $d_{0-0, \text{intra}} = a$

$$d_{0-0, \text{inter}} = \sqrt{(a^2/3) + [(c/6) - 2c(0.25 - Z)]^2}$$

Z shows the X coordinate location of the oxygen atom for which it asked in lied belt analysis here, and the value is shown in the Z column of Table 1. Similarly the X column and the Y column show the location of X coordinate and Y coordinate among Table 1. a and c are the lattice constants of an a-axis and a c-axis, respectively.

[0030] The rate of 3a site non-Li ion mixing, a lattice constant, and ODP are collectively shown in Table 2. example 1- 2, 3, and the examples 1-3 of a comparison asked for the oxygen coordinate atom location similarly, and calculated the rate of 3a site non-Li ion mixing, a lattice constant, and ODP. A result is collectively shown in Table 2.

[0031] [Cell trial] The cell was produced as follows using the obtained active material, and charge-and-discharge capacity was measured. Acetylene black 6wt% and PVDF(Pori **-ized vinylidene)9wt% was mixed to active material powder 85wt%, and NMP (n-methyl pyrrolidone) was added and pasted. It applies so that the active material weight after drying this in the expanded metal mesh made from aluminum may become 0.07 g/cm², and it dries. The vacuum drying was performed at 120 more degrees C; and it considered as the positive electrode. The equivalent mixed solution of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) which makes LiPF₆ of 1M a supporting electrolyte for Li metal at the electrolytic solution was used as a negative electrode. It assembles all over the glove compartment of Ar ambient atmosphere on the beaker cell shown in drawing 2 . In addition, after it left the produced cell for about 10 hours and its open circuit voltage (OCV) was stable, it made current density to a positive electrode 1.0 mA/cm², and performed the charge and discharge test by cut-off 4.3-3.0V. A result is shown in Table 2. However, a capacity maintenance factor (%) is 100x(100th discharge capacity)/(1st discharge capacity).

It comes out.

[0032]

[Table 2]

試料	3aサイト混入率 (%)	a軸格子定数 (Å)	c軸格子定数 (Å)	ODP	1回目放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1-1	0.83	2.8698	14.1673	1.060	188.2	97.5
1-2	0.93	2.8638	14.1531	1.055	191.4	97.9
1-3	0.79	2.8649	14.1592	1.058	189.0	98.9
1-4	0.99	2.8645	14.1581	1.060	192.3	98.3
比較例1-1	1.70	2.8676	14.1631	1.071	185.5	93.7
1-2	0.82	2.8668	14.1603	1.070	189.4	93.8
1-3	1.63	2.8626	14.1519	1.068	187.3	94.5

As shown in Table 2, the rate of non-Li ion mixing of 3a site of an active material is 2% or less, and when the value of ODP is 1.065 or less range, it turns out that the cell by which discharge capacity has the high engine performance of a capacity maintenance factor highly is obtained.

[0033] Moreover, although the cell in this example was a cell which uses Li metal as a negative electrode, use of the active material of this invention is not limited to this, and Li can also use

for a negative electrode reversibly the carbon which can be intercalated, such as a carbon fiber and graphite, by the cell reaction.

[0034] - Replace with the nickel cobalt coprecipitation hydroxide used in the example 1 as example 2-[composition of active material sample] raw material powder, and it is a formula. : (nickel $1-x-y$ Co x Mn y) It compounded like the example 1 except having used the nickel cobalt manganese coprecipitation hydroxide prepared so that x and y might become the value shown in ** thru/or ** of the following, respectively in (OH) n .

[0035] ** Example 2-1 $x=0.16$, $y=0.04$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, synthetic temperature =700-degree-C** example 2-2 $x=0.10$, $y=0.10$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, and the synthetic temperature =700-degree-C** example 2-3 $x=0.15$, $y=0.10$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, and synthetic temperature =700-degree-C** example 2-4 $x=0.20$, $y=0.05$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, and example 2-1 of a synthetic temperature =700-degree-C** comparison $x=0$ $y=0.20$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, example 2-2 of a synthetic temperature =700-degree-C** comparison $x=0.16$, $y=0.04$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, example 2-3 of a synthetic temperature =780-degree-C** comparison $x=0.10$, $y=0.10$, $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$, Synthetic temperature = 650 degrees C

[0036] It analyzed by measuring the X-ray diffraction pattern of an active material sample like the [X diffraction] example 1. The atomic coordinate location in an example 2-1 is shown in Table 3. In this analysis, although the mixing metal ion of 3a site was used only as nickel ion, even when cobalt, manganese, and three ion of nickel mix, in order to be able to obtain the same analysis result and to investigate distortion of a crystal, an error is not produced.

[0037]

[Table 3]

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.98952	0	0	0
Ni	3a	0.01048	0	0	0
Li	3b	0.00551	0	0	0.5
Ni	3b	0.78559	0	0	0.5
Co	3b	0.14971	0	0	0.5
Mn	3b	0.05973	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24267

[0038] Moreover, distortion ODP of octahedron was calculated like the example 1. The rate of 3a site non-Li ion mixing, a lattice constant, and ODP are collectively shown in Table 4. In addition, although the lattice constant used the result depended on lied belt analysis, evaluation is possible even if it uses the value by the usual lattice constant measurement, in order to calculate c/a .

[0039] [Cell trial] Using the obtained active material, the cell was produced like the example 1 and charge-and-discharge capacity was measured. A result is shown in Table 4.

[0040]

[Table 4]

試料	3aサイト混入率 (%)	a軸格子定数 (Å)	c軸格子定数 (Å)	c/a	ODP	1回目放電量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例2-1	1.05	2.8652	14.1614	4.943	1.055	192.5	97.3
2-2	1.27	2.8696	14.1796	4.941	1.058	193.3	97.5
2-3	1.52	2.8671	14.1749	4.944	1.052	191.6	98.1
2-4	0.89	2.8653	14.1622	4.943	1.055	189.6	98.4
比較例2-1	1.75	2.8806	14.1966	4.928	1.065	179.1	93.8
2-2	1.26	2.8657	14.1693	4.944	1.072	188.4	91.6
2-3	1.01	2.8695	14.1839	4.943	1.068	192.7	91.3

[0041] Some nickel is permuted from Co and Mn as mentioned above, and when this invention lithium nickel multiple oxide which controlled ODP or less to 1.060 is used as an active material of a lithium secondary battery, it turns out that the cell by which discharge capacity has the high engine performance of a capacity maintenance factor highly is obtained. On the other hand, only by adding Co and Mn, as the example of a comparison shows, since crystallinity falls, the improvement in a cycle property cannot be obtained.

[0042] - Replace with the nickel cobalt coprecipitation hydroxide used in the example 1 as example 3-[composition of active material sample] raw material powder, and it is a formula. : (nickel_{1-x-y}Co_xAl_y) It compounded like the example 1 except having used the nickel cobalt aluminum coprecipitation hydroxide prepared so that x and y might become the value shown in ** thru/or ** of the following, respectively in (OH) n. Each synthetic temperature was made into 700 degrees C.

[0043] ** example 3-1 x= 0.16, y= 0.03, Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0** example 3-2 x= 0.11, y= 0.03, Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0** example 3-3 x= 0.15, y= 0.10, and the Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0** example 3-4 x= 0.10, y= 0.10, example 3-1 of a Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0** comparison x= 0.10, y= 0.16, example 3-2 of a Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0** comparison x= 0.04, y= 0.28, and the example 3-3 of a Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0** comparison x= 0 y= 0.16, Li/(nickel+Co+aluminum) =1.0[0044] It analyzed by measuring the X-ray diffraction pattern of an active material sample like the [X diffraction] example 1. It is shown in Table 5, using the atomic coordinate location in an example 3-1 as an example. In this analysis, although the mixing metal ion of 3a site was used only as nickel ion, even when aluminum, cobalt, and three ion of nickel mix, in order to be able to obtain the same analysis result and to investigate distortion of a crystal, an error is not produced.

[0045]

[Table 5]

原子	サイト	占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.99274	0	0	0
Ni	3a	0.00726	0	0	0
Li	3b	0.01342	0	0	0.5
Ni	3b	0.77913	0	0	0.5
Co	3b	0.15785	0	0	0.5
Al	3b	0.04960	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24268

[0046] Moreover, distortion ODP of octahedron was calculated like the example 1. The rate of 3a site non-Li ion mixing, a lattice constant, and ODP are collectively shown in Table 6. In addition, although the lattice constant used the result depended on lied belt analysis, evaluation is possible even if it uses the value by the usual lattice constant measurement, in order to

calculate c/a .

[0047] [Cell trial] Charge-and-discharge capacity was measured like the example 1 using the obtained active material. A result is shown in Table 6.

[0048]

[Table 6]

試料	3aの仕混入率(%)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	c/a	ODP	1回目放電容量mAh/g	容量維持率(%)
実施例3-1	0.73	2.8627	14.1700	4.950	1.054	189.6	98.4
3-2	1.81	2.8630	14.1764	4.952	1.056	194.1	97.5
3-3	1.56	2.8614	14.1678	4.951	1.053	191.3	97.7
3-4	1.61	2.8673	14.1720	4.942	1.053	188.9	98.3
比較例3-1	2.91	2.8580	14.2851	4.963	1.060	175.2	96.5
3-2	1.82	2.8501	14.1927	4.980	1.060	171.3	97.2
3-3	1.97	2.8634	14.2027	4.960	1.063	159.7	98.1

[0049] Some nickel is permuted with Co and aluminum as mentioned above, and when this invention lithium nickel multiple oxide which controlled ODP or less to 1.058 is used as an active material of a lithium secondary battery, it turns out that the cell by which discharge capacity has the high engine performance of a capacity maintenance factor highly is obtained. On the other hand, only by adding Co and aluminum, as the example of a comparison shows, although the cycle property of a cell improves, capacity will fall.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] It is effective in the rechargeable battery which excelled [use / the lithium cobalt multiple oxide by this invention / as positive active material of a nonaqueous rechargeable battery] in the capacity maintenance factor being producible, and according to the approach of evaluation of this invention, it is possible to measure the property of the positive active material for nonaqueous rechargeable batteries simple and certainly. Therefore, if an active material is evaluated and a cell is assembled based on it using the active material and its evaluation approach of this invention, it is possible to obtain the lithium secondary battery of high performance easily.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is what showed the crystal structure of a lithium nickel multiple oxide typically, and (a) is the general drawing and (b) is the enlarged drawing of the oxygen octahedron in the NiO₂ slab.

[Drawing 2] It is drawing of longitudinal section of the beaker mold cell used for the trial of charge-and-discharge capacity.

[Description of Notations]

1. Beaker
 2. Electrolytic Solution
 3. Teflon Plug
 4. Positive Electrode
 5. Counter Electrode (Li Metal)
 6. Reference Pole (Li Metal)
-

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

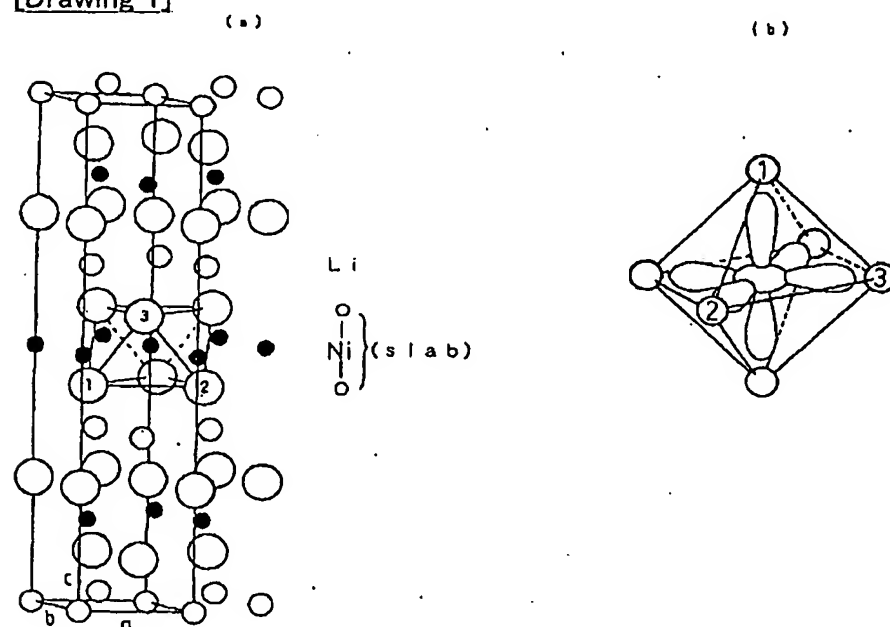
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

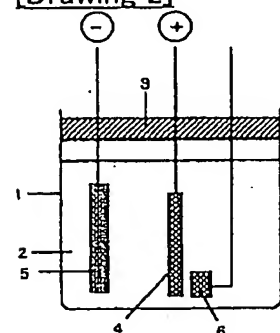
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-25980

(43) 公開日 平成11年

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

G 0 1 N 23/20

G 0 1 N 23/20

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-187778

(22) 出願日

平成9年(1997)6月26日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 山中 厚志

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 葛尾 竜一

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 矢島 悦士

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

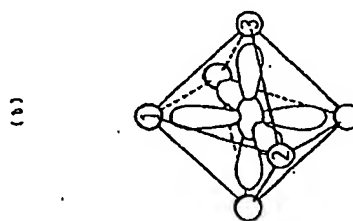
(74) 代理人 弁理士 矢野 正行

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質およびその評価方法

(57) 【要約】

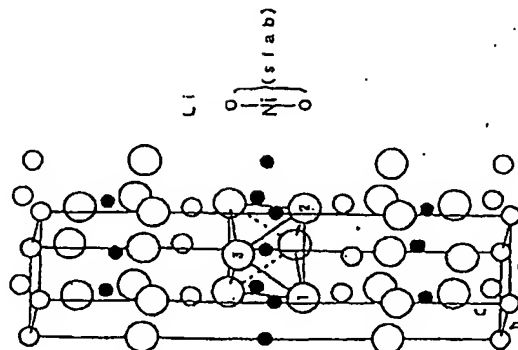
【課題】二次電池のサイクル特性を向上(放電容量を維持)させることが可能なリチウムニッケル複酸化物を提供する。

【解決手段】式: $[Li]_{3a} [Ni_{1-x-y}Co_xM_y]_3 b [O_2]_{6c}$ で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み $ODP = d_{o-o, intra} / d_{o-o, inter}$ (ただし、 $d_{o-o, intra}$ はa軸とb軸とで作られる面内の酸素原子間距離: $d_{o-o, inter}$ は面外の酸素原子間距離) を求めた場合、該ODP値が1.065以下になることを特徴とする。



(a)

(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式： $[Li]_{3a}[Ni_{1-x-y}Co_xM_y]_{3b}[O_2]_{6c}$

ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$

コバルトの添加量 $x: 0.05 \leq x \leq 0.25$ 、

金属Mの添加量 $y: 0 \leq y \leq 0.15$

また[]の添え字はサイトをあらわすものである。

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3.bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み (ODP=Octahedral Distortion Parameter)

$ODP = d_{o-o, intra} / d_{o-o, inter}$

ただし、 $d_{o-o, intra}$ はa軸とb軸とで作られる面内の酸素原子間距離

$d_{o-o, inter}$ は面外の酸素原子間距離

を求めた場合、該ODP値が1.065以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 $y=0$ の場合、リートベルト解析により得られるa軸の格子定数が2.863~2.865オングストロームであることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 金属MがMnであり、ODP値が1.060以下であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】 金属MがAlであり、ODP値が1.058以下であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】 六方晶型を有し、X線回折によるリートベルト解析結果において、3.aサイトの非リチウムイオンの席占有率が2%以下であるリチウムニッケル複酸化物において、c軸格子定数とa軸格子定数の比(c/a)が4.94以上かつ4.96以下であることを特徴とする請求項3または4に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】 リートベルト解析により得られるa軸の格子定数が2.855~2.870オングストロームであることを特徴とする請求項3、4または5記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項7】 請求項1記載の層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標よりa軸とb軸で作られる面内の酸素原子間距離($d_{o-o, intra}$)および3.bサイトの金属原子の層を挟んだ面外の酸素原子間距離($d_{o-o, inter}$)を求め、3.bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み(ODP)により該リチウム複酸化物系活物質の適否を判定することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の評価方法。

【請求項8】 請求項7記載の評価方法において、ODP値が1.065以下であれば活物質として適している

判断することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の評価方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は負極にリチウム、リチウム合金またはカーボンを用いる非水系電解質二次電池の正極活物質に関するものであり、特に正極活物質の改良により電池の高容量化およびサイクル特性の向上(高容量の維持)に関するものである。また、上記正極活物質の評価方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯機器の普及にともない、高いエネルギー密度を有する小型、軽量で高い容量を持つ二次電池の開発が強く望まれている。このようなものとしてリチウム、リチウム合金あるいはカーボンを負極として用いるリチウムイオン二次電池があり、研究開発が盛んに行われている。合成が比較的簡単なリチウムコバルト複酸化物($LiCoO_2$)を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は4V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を持つ電池として期待され、実用化が進んでいる。

【0003】 しかしながら、原料に高価なコバルト化合物を用いるため、容量当たりの単価はニッケル水素電池の約4倍である等、活物質さらには電池のコストアップの原因となる。従って、適用される用途がかなり限定されている。活物質のコストを下げより安価なリチウム電池の製造が可能となることは、現在普及している携帯機器の軽量、小型化において工業的に大きな意義を持つ。

【0004】 リチウム電池の正極活物質の新たな材料としてコバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複酸化物($LiNiO_2$)を挙げることができる。このリチウムニッケル複酸化物はリチウムコバルト複酸化物よりも低い電気化学ポテンシャルを示すため、電解液の酸化による分解が問題になりにくいことにより高容量が期待でき、開発が盛んに行われている。しかしながら、このリチウムニッケル複酸化物は、化学量論性に優れたものが得られにくく、合成が困難であるとされている。これは、 Ni^{3+} が高温では不安定であり、非化学量論組成 $Li_{1-x}Ni_xO_2$ ($0 < x < 1$)をとりやすいためである(例えば、M.G.S.G. Thomas et al, Mat. Res. Bull., 20, 1137(1985))。この問題は、原料として過酸化リチウムや硝酸ニッケル等の反応性に富んだ材料を用いることで回避が可能であるが、取扱が難しく、工業原料としては高価であるため低コスト化の目的を達成することができない。

【0005】 さらに、この化学量論性に優れたリチウムニッケル複酸化物においてもサイクル特性に問題があり、この原因としては、 Li イオンがデインターカレートした際にニッケルイオンの共同ヤーンテラー歪により結晶性が低下し、充放電が困難な結晶相に転移してしま

うことが報告されている（例えば、菅野了次、電気化学63、No. 7、778（1995））。

【0006】また、このような活物質の基本的な特性は、実際に電池を試作し容量を測定することで評価されている。活物質の評価としては、サイクル特性に問題があることから1サイクルの充放電試験では不十分であり、数十以上のサイクルを繰り返し、容量の維持率をも評価する必要がある。このため、容量が大きいリチウム二次電池の優れた特性が、活物質の評価試験にはマイナス要因となり、特性評価に長時間を要してしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、二次電池のサイクル特性を向上（放電容量を維持）させることが可能なリチウムニッケル複酸化物を提供することにある。また、活物質の適否を迅速かつ正確に判定できる評価法の提供を課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するため、本発明者等は種々研究を進めた結果、粉末X線回折より求めた結晶構造とサイクル特性との間に深い関係があることを見いだした。本活物質の結晶構造を模式的に示すと図1（a）のようになる。

【0009】特に酸を共有する NiO_4 八面体から形成される NiO_4 層はスラブと呼ばれるが、(A. Rougier, C. Delmas and A. V. Chadwick, Solid State Commun., 94[2] (1995) 123-127.) このスラブでサンドイッチされた Li イオンが可逆的に出入りすることで電池の充放電反応が進行し活物質として作用する。したがって、 NiO_4 スラブ構造は電池反応中の活物質の安定性を知る上で大きな指針となると考えた。そこで、上記課題を達成するために種々研究を進めた結果、スラブ中のニッケル Ni 原子を中心とした図1（b）に示す酸素八面体の構造とサイクル特性との間に深い関係があることを見いだした。図中では正八面体を書いてあるが、実際は酸素1と酸素2の（a軸とb軸で作られる面内）距離と酸素1と酸素3の（面間）距離では長さが異なるため Li が脱離する前からこの八面体は歪んでいる。この歪みが、ある値をとるとき、充電時と放電時とで結晶構造の変化が小さく、リチウムイオンが出入りしやすいものと推察した。

【0010】その結果、化学量論性に優れたリチウムニッケル複酸化物において電池試験を行うことなく、X線回折リートベルト解析の結果よりニッケル Ni 原子（3bサイトの金属原子）を中心とした酸素八面体の歪みを求めることで活物質の評価が可能であることがわかった。

【0011】すなわち本発明は、

式： $[\text{Li}] 3a [\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y] 3b [\text{O}_2] 6c$
ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$

コバルトの添加量 x ： $0.05 \leq x \leq 0.25$

金属 M の添加量 y ： $0 \leq y \leq 0.15$

また $[\]$ の添え字はサイトをあらわすものである。

【0012】で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果から得られた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP=Octahedral Distortion Parameter）

$\text{ODP} = d0-0, \text{intra}/d0-0, \text{inter}$

ただし、 $d0-0, \text{intra}$ はa軸とb軸で作られる面内の酸素原子間距離、 $d0-0, \text{inter}$ は面外の酸素原子間距離を求めた場合、該ODP値が1.065以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0013】また、上記活物質において、リートベルト解析によりえられるa軸の格子定数が2.863~2.865オングストロームであることを特徴とする上記非水系電解質二次電池用正極活物質である。この考えは、サイクル特性向上のために Co と Mn （ $\text{M}=\text{Mn}$ ）を添加する場合にも適用することが可能であり、より高い添加効果を得る指針となる。

【0014】すなわち本発明は、

式： $[\text{Li}] 3a [\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y] 3b [\text{O}_2] 6c$
ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.15$ 、

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP値）が1.060以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。さらに、この考えは、サイクル特性向上のために $\text{M}=\text{Al}$ である場合にも適用することが可能であり、より高い添加効果を得る指針となる。

【0015】すなわち本発明は、

式： $[\text{Li}] 3a [\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y] 3b [\text{O}_2] 6c$
ここで、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < y \leq 0.15$ 、

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果からえられた原子位置座標より3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP値）が1.058以下になることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0016】また、六方晶型を有し、X線回折によるリートベルト解析結果が3aサイトの非リチウムイオンの席占有率が2%以下である、上記 $\text{M}=\text{Mn}$ または Al であるリチウムニッケル複酸化物において、c軸格子定数とa軸格子定数の比（ c/a ）が4.94以上かつ4.96以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。さらには、リートベルト解析によりえられるa軸の格子定数が2.855~2.870オングストロームである

ことを特徴とする上記非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0017】また、本発明は、
式： $[Li]_{3a}[Ni_{1-x-y}Co_xMy]_{3b}[O_2]_{6c}$
ただし、 $0.75 < 1-x-y \leq 0.90$ 、 Co の添加量 $x: 0.05 \leq x \leq 0.25$ 、金属 M の添加量 $y: 0 \leq y \leq 0.15$

で表わされ、かつ層状構造を有する六方晶系のリチウム複酸化物において、X線回折によるリートベルト解析結果からえられた原子座標より面内の酸素原子間距離（ $d_{o-o, intra}$ ）および3bサイトの金属原子の層を挟んだ面外の酸素原子間距離（ $d_{o-o, inter}$ ）を求め、3bサイトの金属原子を中心とした酸素八面体の歪み（ODP）
 $ODP = d_{o-o, intra} / d_{o-o, inter}$

により該リチウム複酸化物系活物質の適否を判定すること特徴とする評価法である。さらに前記ODP値が1.065以下であれば活物質として適していると判断することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の評価方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】結晶構造、化学量論性の検討は、X線回折によるリートベルト解析（例えば、R. A. Young, ed., The Rietveld Method, Oxford University Press (1992).）を用いて行うことができ、この解析は、格子定数の他に結晶の完全性（化学量論性）の指標となる各イオンのサイト占有率を求めることができる。

【0019】六方晶系の化合物の場合には、3a、3b、6cのサイトがあり、完全な化学量論組成の場合には3aサイトはLi、3bサイトはNi、6cサイトはOがそれぞれ100%の席占有率を示す。3aサイトのLiイオンの席占有率が98%以上であるようなりチウムニッケル複酸化物は化学量論性に優れていると言える。換言すれば3aサイトへのLiイオン以外の金属イオンの混入率が2%以下であるようなりチウムニッケル複酸化物は化学量論性に優れていると言える。

【0020】3aサイトのLiイオンの席占有率が98%以上であるようなりチウムニッケル複酸化物において、 NiO_2 スラブ構造が安定であれば充電時の結晶構造の変化に起因する活物質の変質/分解を抑えることができる。つまり、スラブを形成するニッケルNi原子を中心とする酸素八面体の歪みが少なければ充放電のサイクルを繰り返しても容量劣化の少ない、良好な活物質である。

【0021】電池活物質として考えた場合、Liは脱離、挿入が可能のためLi欠損が生じても結晶の完全性は維持できる。したがって、現実的には3aサイトの非リチウムイオンの混入率をもって化学量論性あるいは結晶の完全性を示すのがよい方法と考えられる。

【0022】本発明の活物質は上記リチウムニッケル複酸化物において NiO_2 スラブ構造中の酸素八面体の歪み（ODP）が1.065以下であり、a軸の格子定数

が2.863~2.865オングストロームである非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0023】また、本発明の活物質は、上記リチウムニッケル複酸化物のニッケルの一部をCoとMn、もしくは、CoとAlで置換したリチウムニッケル複酸化物であって、 NiO_2 スラブ構造中の酸素八面体の歪み（ODP）が1.058以下であり、および、a軸の格子定数が2.855~2.870Åであり、c軸格子定数とa軸格子定数の比（ c/a ）が4.94以上かつ4.96以下である非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0024】

【実施例】

—実施例1—

【活物質試料の合成】水酸化リチウム（ $LiOH \cdot H_2O$ ：純度99%）及び

式： $(Ni_{1-x-y}Co_xMy)(OH)$ 、

においてx及びyがそれぞれ以下の①乃至⑦に示す値となるように調製したニッケルコバルト共沈水酸化物を、
（リチウム／（ニッケル＋コバルト））原子比が各々以下の①乃至⑦に

示す所定値となるように秤量し、それらの合計重量3.4kgを混合造粒機（深江工業（株）製；ハイスピードミキサー）を用いて5分間混合し、さらに2%PVA水溶液を430cc加え10分間造粒を行った。次に造粒物を回収した後、100℃で2時間乾燥した後、これをマグネシアセッターを用いて酸素流量3.0リットル/minの雰囲気、300℃/hの加熱速度で所定温度まで加熱し、15時間保持することにより合成した。

【0025】①実施例1-1 $x=0.08$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.1$ 、合成温度=700℃

②実施例1-2 $x=0.16$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.05$ 、合成温度=680℃

③実施例1-3 $x=0.16$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.05$ 、合成温度=700℃

④実施例1-4 $x=0.16$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.05$ 、合成温度=720℃

⑤比較例1-1 $x=0.17$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.05$ 、合成温度=750℃

⑥比較例1-2 $x=0.17$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.10$ 、合成温度=750℃

⑦比較例1-3 $x=0.15$ 、 $y=0$ 、 $Li/(Ni+Co)=1.05$ 、合成温度=650℃

【0026】【X線回折】理学（株）製X線回折装置（RADrVB）を用いて、各試料のX線回折図形を測定した。測定条件は、CuKα線（管電圧40kV、管電流150mA）によりサンプリング幅0.02°、走査速度4.00°/minで、スリットをそれぞれ発散1.00°、散乱1.00°、受光0.3mmとした。

【0027】X線回折図形をリートベルト解析プログラムXReitanを用いてR3mの結晶モデルに基づき解析を行った。例として実施例1-1の場合の得られた原子座標位

置を表1に示す。

【0028】

*【表1】

*

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.99071	0	0	0
Ni	3a	0.00929	0	0	0
Li	3b	0.01182	0	0	0.5
Ni	3b	0.82019	0	0	0.5
Co	3b	0.16799	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24207

【0029】また八面体の歪みODPは次の数式に基づいて求めた。 ※【数1】

$$ODP = d0-0, intra / d0-0, inter$$

ただし、 $d0-0, intra = a$

$$d0-0, inter =$$

$$\sqrt{(a^2/3) + [(c/6) - 2c(0.25 - Z)]^2}$$

ここでZは、リートベルト解析により求めた酸素原子のX座標位置を示し、その値は表1のZ欄に示されている。表1中、X欄及びY欄は同じくX座標及びY座標の位置を示す。a及びcはそれぞれa軸及びc軸の格子定数である。

【0030】3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPをまとめて表2に示す。実施例1-2、3、比較例1-3も同様に酸素座標原子位置を求め、3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPを求めた。結果をまとめて表2に示す。

【0031】【電池試験】得られた活物質を用いて以下のように電池を作製し、充放電容量を測定した。活物質粉末85wt%にアセチレンブラック6wt%およびPVDF（ポリホビニリデン）9wt%を混合し、NMP（N-メチルピロリドン）を加えペースト化した。これをアルミ製のエキスパンドメタルメッシュに乾燥後の活物質重★

★量が $0.07g/cm^2$ になるように塗布し、乾燥する。さらに $120^\circ C$ で真空乾燥を行い、正極とした。負極としてLi金属を、電解液には1MのLiPF₆を支持塩とするエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の等量混合溶液を用いた。図2に示すピーカー電池にAr雰囲気グローブボックス中で組み立てる。なお、作製した電池は10時間程放置し、開路電圧（OCV）が安定した後、正極に対する電流密度を $1.0mA/cm^2$ とし、カットオフ4.3-3.0Vで充放電試験を行った。結果を表2に示す。ただし容量維持率（%）は、 $100 \times (100回目の放電容量) / (1回目の放電容量)$ である。

【0032】

【表2】

試料	3aサイト混入率(%)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	ODP	1回目放電容量(mAh/g)	容量維持率(%)
実施例1-1	0.63	2.8696	14.1673	1.060	188.2	97.5
1-2	0.93	2.8638	14.1531	1.055	191.4	97.9
1-3	0.79	2.8649	14.1592	1.058	189.0	98.9
1-4	0.99	2.8645	14.1581	1.060	192.3	98.3
比較例1-1	1.70	2.8676	14.1631	1.071	185.5	93.7
1-2	0.82	2.8666	14.1803	1.070	189.4	93.8
1-3	1.63	2.8626	14.1519	1.068	187.3	94.5

表2にあるように活物質の3aサイトの非Liイオン混入率が2%以下であり、ODPの値が1.065以下の

【0042】—実施例3—

【活物質試料の合成】原料粉末として実施例1で用いたニッケルコバルト共沈水酸化物に代えて、

式： $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)(\text{OH})$ 。

においてx及びyがそれぞれ以下の①乃至⑦に示す値となるように調製したニッケルコバルトアルミニウム共沈水酸化物を用いた以外は、実施例1と同様に合成した。合成温度はどれも700℃とした。

【0043】①実施例3-1 $x=0.16$, $y=0.03$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

②実施例3-2 $x=0.11$, $y=0.03$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

③実施例3-3 $x=0.15$, $y=0.10$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

④実施例3-4 $x=0.10$, $y=0.10$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

⑤比較例3-1 $x=0.10$, $y=0.16$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

⑥比較例3-2 $x=0.04$, $y=0.28$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

⑦比較例3-3 $x=0$, $y=0.16$, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.0$

【0044】【X線回折】実施例1と同様に活物質試料のX線回折図形を測定し解析を行った。実施例3-1における得られた原子座標位置を例として表5に示す。この解析では、3aサイトの混入金属イオンをニッケルイオンだけとしたが、アルミ、コバルトおよびニッケルの*

試料	3aサイト混入率(X)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	c/a	ODP	1回目放電容量mAh/g	容量維持率(%)
実施例3-1	0.73	2.8627	14.1700	4.950	1.054	189.6	98.4
3-2	1.81	2.8630	14.1764	4.952	1.058	194.1	97.5
3-3	1.56	2.8614	14.1678	4.951	1.053	191.3	97.7
3-4	1.61	2.8673	14.1720	4.942	1.053	188.9	98.3
比較例3-1	2.91	2.8580	14.2851	4.963	1.050	175.2	96.5
3-2	1.82	2.8501	14.1927	4.980	1.050	171.3	97.2
3-3	1.97	2.8634	14.2027	4.950	1.053	159.7	98.1

【0049】以上のようにニッケルの一部をCo及びAlで置換し、ODPを1.058以下に制御した本発明リチウムニッケル複酸化物は、リチウム二次電池の活物質として用いた場合、放電容量が高く、かつ容量維持率の高い性能を有する電池が得られることがわかる。これに対して、比較例が示すように単にCo及びAlを添加しただけでは、電池のサイクル特性は向上するものの容量が低下してしまう。

【0050】

【発明の効果】本発明によるリチウムコバルト複酸化物を非水系二次電池の正極活物質として用いることで、容量維持率の優れた二次電池が作製できるという効果があ

* 3つのイオンが混入した場合でも同様な解析結果を得ることができ、結晶の歪みを調べるためには誤差は生じない。

【0045】

【表5】

原子	サイト	席占有率	X	Y	Z
Li	3a	0.99274	0	0	0
Ni	3a	0.00726	0	0	0
Li	3b	0.01342	0	0	0.5
Ni	3b	0.77913	0	0	0.5
Co	3b	0.15785	0	0	0.5
Al	3b	0.04960	0	0	0.5
O	6c	1.0	0	0	0.24268

【0046】また、実施例1と同様に八面体の歪みODPを求めた。3aサイト非Liイオン混入率、格子定数およびODPをまとめて表6に示す。なお、格子定数はリートベルト解析による結果を用いたが、 c/a を求めるためには通常の格子定数測定による値を用いても評価は可能である。

【0047】【電池試験】得られた活物質を用いて、実施例1と同様に充放電容量を測定した。結果を表6に示す。

【0048】

【表6】

試料	3aサイト混入率(X)	a軸格子定数(Å)	c軸格子定数(Å)	c/a	ODP	1回目放電容量mAh/g	容量維持率(%)
実施例3-1	0.73	2.8627	14.1700	4.950	1.054	189.6	98.4
3-2	1.81	2.8630	14.1764	4.952	1.058	194.1	97.5
3-3	1.56	2.8614	14.1678	4.951	1.053	191.3	97.7
3-4	1.61	2.8673	14.1720	4.942	1.053	188.9	98.3
比較例3-1	2.91	2.8580	14.2851	4.963	1.050	175.2	96.5
3-2	1.82	2.8501	14.1927	4.980	1.050	171.3	97.2
3-3	1.97	2.8634	14.2027	4.950	1.053	159.7	98.1

り、本発明の評価の方法によれば、簡便かつ確実に非水系二次電池用正極活物質の特性を測定することが可能である。よって、本発明の活物質およびその評価方法を用い、活物質を評価し、それに基づき電池を組み立てれば容易に高性能のリチウム二次電池を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

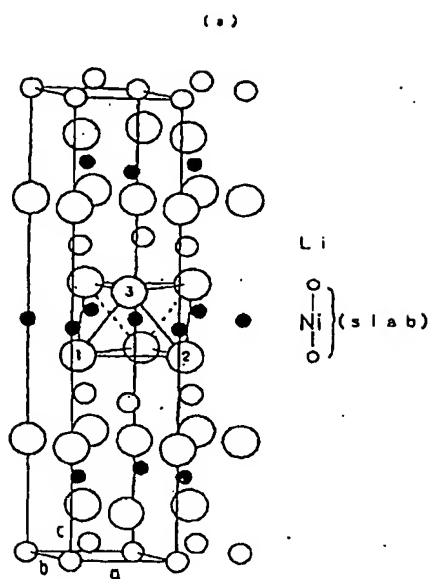
【図1】リチウムニッケル複酸化物の結晶構造を模式的に示したもので、(a)はその全体図、(b)はそのNiO₂スラブ中の酸素八面体の拡大図である。

【図2】充放電容量の試験に用いたビーカー型電池の縦断面図である。

【符号の説明】

1. ビーカー
2. 電解液
3. テフロン栓

【図1】



(8)

- * 4. 正極
5. 対極 (Li 金属)
6. 参照極 (Li 金属)

*

特開平 11-25980

14

【図2】

